



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 277**

51 Int. Cl.:  
**A61L 27/04** (2006.01)  
**A61L 27/10** (2006.01)  
**A61L 27/30** (2006.01)  
**A61C 8/00** (2006.01)  
**F42B 12/74** (2006.01)  
**F42B 12/80** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08151711 .2**  
96 Fecha de presentación : **20.02.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2018879**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.01.2009**

54 Título: **Utilización de un método para la preparación de un proyectil que comprende un cuerpo cerámico y como mínimo una capa de titanio.**

30 Prioridad: **25.07.2007 EP 07014516**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**27.09.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**27.09.2011**

73 Titular/es: **Sorin Lenz**  
**Gaisbergstrasse 11 A**  
**5020 Salzburg, AT**

72 Inventor/es: **Lenz, Sorin y**  
**Rübig, Günter**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 365 277 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Utilización de un método para la preparación de un proyectil que comprende un cuerpo cerámico y como mínimo una capa de titanio

5

**CAMPO DE LA INVENCION**

La presente invención se refiere al sector de las cerámicas y a la producción de las mismas. La invención se refiere particularmente al sector de las cerámicas con capas superficiales de titanio. Estas cerámicas, con una o varias capas de titanio, son utilizadas en el sector de los proyectiles de munición.

10

**RESUMEN DE LA INVENCION**

La presente invención da a conocer un método que conduce a una extrema resistencia de unión entre una unidad cerámica determinada y su capa de titanio. El método es utilizado para la preparación de un proyectil que comprende un cuerpo cerámico y, como mínimo, una capa de titanio.

15

La presente invención se refiere a la utilización de un método para el recubrimiento con un compuesto de titanio de una superficie de un cuerpo básico de cerámica, comprendiendo las siguientes etapas: (i) disponer un material de cerámica preformado; (ii) como mínimo, una etapa de activación superficial de dicho material cerámico utilizando un plasma para preparación superficial química mediante el plasma, de manera que el plasma comprende iones de alta energía; (iii) como mínimo, una etapa de aplicación de una capa de unión de un compuesto de titanio a dicho material cerámico mediante un recubrimiento soportado por plasma, de manera que el recubrimiento soportado por plasma es llevado a cabo de forma pulsante y/o no pulsante; (iv) como mínimo, una etapa de aplicación de una capa de un compuesto de titanio funcional mediante recubrimiento soportado por plasma pulsante, para la preparación de un proyectil que comprende un cuerpo cerámico y, como mínimo, una capa de titanio.

20

25

**DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION**

La presente invención se refiere a la utilización de un método para el recubrimiento de una superficie de un cuerpo básico cerámico con un compuesto de titanio, comprendiendo las etapas de: (i) disponer un material de cerámica preformado; (ii) como mínimo, una etapa de activación superficial de dicho material cerámico utilizando un plasma para preparación superficial química mediante el plasma, de manera que el plasma comprende iones de alta energía; (iii) como mínimo, una etapa de aplicación de una capa de unión de un compuesto de titanio a dicho material cerámico mediante un recubrimiento soportado por plasma, de manera que el recubrimiento soportado por plasma es llevado a cabo de forma pulsante y/o no pulsante; (iv) como mínimo, una etapa de aplicación de una capa de un compuesto de titanio funcional mediante recubrimiento soportado por plasma pulsante, para la preparación de un proyectil que comprende un cuerpo cerámico y, como mínimo, una capa de titanio.

30

35

Iones de alta energía en el contexto de la presente invención, particularmente en el contexto de la etapa (ii) del método de recubrimiento, son iones que tienen energías en un rango de 1 MeV a 2,3 MeV.

40

Preferentemente, la etapa de activación superficial (ii) es llevada a cabo bajo una atmósfera de un gas inerte. Más preferentemente, el gas inerte es un gas noble; más preferentemente, el gas noble es seleccionado entre el grupo del argón, xenón y criptón. Preferentemente, los iones de alta energía son iones de titanio. La etapa (ii) es preferentemente una etapa de implantación de iones de titanio en la superficie de la cerámica. Preferentemente, la dosis de implantación está comprendida aproximadamente entre  $10^{15}$  y  $10^{16}$  iones por  $\text{cm}^2$ .

45

Es preferible que durante la etapa (ii) tenga lugar el ataque químico de la superficie con una velocidad de ataque preferentemente comprendida entre 5 y 32 nm/min.

50

Los métodos de implantación de iones en el estado de la técnica son conocidos para la utilización, por ejemplo, en el dopado de semiconductores, incremento de la resistencia a la abrasión de superficies metálicas, incremento de la dureza de áreas de corte de herramientas y en general la alteración de las características físicas y de utilización de superficies técnicas. En estos casos, después de la implantación real de los iones acelerados a la superficie a tratar, tiene lugar un "desprendimiento" (spurring out) de átomos individuales desde la red de la estructura de la retícula en el área afectada. La primera etapa es seguida habitualmente de un tratamiento de "curación", que es llevado a cabo a temperaturas por encima de unos 400°C durante un tiempo determinado para "curar" los efectos que se han producido durante la implantación. No obstante, no se lleva a cabo ninguna etapa de "curación" en los métodos según la presente invención, dado que los iones de titanio implantados permanecen en la capa marginal discreta y sirven para el anclaje de la capa de unión de titanio de grosor, previamente definido, aplicada en la etapa (iii) del método, según la presente invención en la estructura cerámica. Dado que los métodos de recubrimiento, de acuerdo con la presente invención, tienen lugar a temperaturas por debajo de la "temperatura de curado" no se produce "curado" en la estructura básica y en la capa marginal afectada. El anclaje tiene como resultado un incremento considerable de la resistencia adhesiva de la capa de titanio aplicada.

55

60

65

Una característica notable de los métodos, según la presente invención, es, por lo tanto, la ausencia de “curado” por la utilización de temperaturas por debajo de la temperatura de “curado” en las etapas que siguen a la implantación de iones.

5 La implantación de la capa de unión del compuesto de titanio en la etapa (iii) puede tener lugar a temperaturas comprendidas desde 50 a 300°C. La etapa (iii) puede ser llevada a cabo a una presión parcial comprendida entre  $10^{-5}$  mbar y 1 mbar, preferentemente entre  $10^{-5}$  mbar y  $10^{-3}$  mbar.

10 Preferentemente, los iones implantados en la etapa (ii) no se eliminan por fusión sustancialmente durante las etapas (iii) y (iv).

15 El método de recubrimiento utilizado, de acuerdo con la presente invención, conduce a recubrimientos de titanio que se adhieren muy íntimamente al cuerpo básico de cerámica. En el interfaz del cuerpo de cerámica y la capa de unión o compuesto de titanio se forma un compuesto a nivel atómico entre un compuesto básico de cerámica y la capa del compuesto de titanio.

20 Por la combinación del recubrimiento pulsante y no pulsante, soportado por plasma en la etapa (iii), se pueden ajustar las características de la capa de unión del compuesto de titanio resultante. Los sistemas alternantes pulsantes y no pulsantes pueden ser utilizados en algunas realizaciones. Preferentemente, solamente se utiliza recubrimiento soportado por plasma pulsante en la etapa (iii). La variación de la energía utilizada durante las etapas de recubrimiento soportadas por plasma, por ejemplo, variando el voltaje aplicado al sistema pulsante, tiene como resultado una variación de las características físicas de las capas del compuesto de titanio.

25 La capa de unión del compuesto de titanio tiene función intermediaria de la adherencia de la capa funcional de titanio al cuerpo básico de cerámica y, por lo tanto, proporciona una buena interconexión entre el material cerámico del cuerpo básico de cerámica y la etapa de compuesto de titanio funcional. La capa de unión de compuesto de titanio y la capa funcional de compuesto de titanio pueden fusionarse gradualmente en su interfaz.

30 Los términos “capa funcional de compuesto de titanio”, “capa de compuesto de titanio funcional” y “capa superficial recubierta por un compuesto de titanio” se utilizan como sinónimos en esta descripción.

35 La capa de unión de compuesto de titanio tiene un grosor comprendido entre 1 nm y 4  $\mu\text{m}$ , de 1 nm a 3  $\mu\text{m}$ , de 1 nm a 2  $\mu\text{m}$ , de 1 nm a 1  $\mu\text{m}$ , de 10 nm a 3  $\mu\text{m}$ , de 100 nm a 3  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 4 nm a 3  $\mu\text{m}$ , más preferentemente de 1  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ , más preferentemente de 5  $\mu\text{m}$  a 18  $\mu\text{m}$ .

La capa de compuesto de titanio funcional tiene un grosor comprendido entre 0.1  $\mu\text{m}$  y 200  $\mu\text{m}$ , 0,1  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ , 0,1  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$ , más preferentemente de 0,1  $\mu\text{m}$  a 20  $\mu\text{m}$ , más preferentemente de 0,1  $\mu\text{m}$  a 15  $\mu\text{m}$ , e incluso más preferentemente de  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$ , y de modo más preferentemente de 5  $\mu\text{m}$  a 18  $\mu\text{m}$ .

40 En realizaciones específicas de la invención, una o varias de las etapas del método son controladas por medio de control lógico programable (PLC). El flujo de gas, durante cualquiera de las etapas (ii) a (iv), se puede controlar por medio de control de caudal másico (MFC).

45 El compuesto de titanio, de acuerdo con la presente invención, es titanio (elemental), dióxido de titanio, nitruro de titanio o una aleación de titanio. El compuesto de titanio puede ser en algunas realizaciones un compuesto de titanio con algunos elementos del grupo 14 (por ejemplo, C, Si, Ge, Sn, Pb), grupo 15 (por ejemplo, N, P, As, Sb, Bi) o grupo 16 (por ejemplo, O, S, Se, Te, Po) de la tabla periódica. Preferentemente, el compuesto de titanio es titanio elemental. Por lo tanto, las capas de compuesto de titanio (de unión y funcional se refieren a capas de titanio, capas de dióxido de titanio, capas de nitruro de titanio o capas de aleación de titanio, preferentemente se refiere a capas de titanio. También se podrán utilizar mezclas de diferentes compuestos de titanio.

50 En una realización específica de la invención, la superficie de la capa de compuesto de titanio funcional está nitrada. Esto tiene como resultado un endurecimiento de la superficie de la capa de compuesto de titanio funcional. La nitración se puede conseguir, por ejemplo, por una capa de nitración termoquímica soportada por plasma. Ello es preferente para recubrimientos duros.

55 En algunas realizaciones preferentes de la invención, la superficie de dicho material cerámico preformado está recubierta solo parcialmente con un recubrimiento de compuesto de titanio.

60 En algunas realizaciones específicas de la invención, el método comprende adicionalmente una etapa de aplicación de una capa de un compuesto de titanio microporosa. Esto tiene como resultado un agrandamiento del área superficial.

65 El material cerámico según la presente invención puede comprender dióxido de zirconio (zirconia), dióxido de aluminio, (alúmina), dióxido de titanio (titania), nitruro de silicio, óxido de itrio, óxido de afnio, óxido de silicio (sílice),

óxido magnésico (magnesia) óxido de cerio, óxidos de otros metales, o vidrios metálicos, o mezclas de los mismos. Preferentemente, el material cerámico es óxido de zirconio o comprende óxido de zirconio.

5 En realizaciones preferentes de la invención, el material cerámico preformado previsto en la etapa (i) es preformado antes de sinterización, es decir, se preforma el material cerámico en verde y luego se sinteriza.

El material "cerámico en verde", en el contexto de la presente invención, se refiere a material cerámico sin sinterizar.

10 Es preferible, en el contexto de la presente invención, que el recubrimiento del compuesto de titanio que se describe sea llevado a cabo sobre el material crómico sinterizado, es decir, las etapas (ii) a (iv) del método de la presente invención son llevadas a cabo sobre un material cerámico preformado sinterizado.

15 Preferentemente, el material cerámico es preformado antes de sinterizado, es decir, el material cerámico en verde es conformado y preformado. Esto tiene la ventaja de que el material cerámico en verde es relativamente blando y fácil de conformar en comparación con el material relativamente duro después de la sinterización.

20 Para conformación, el material cerámico en verde puede ser prensado o puede ser conformado, por ejemplo, por torneado, fresado, taladrado o corte, es conocido por los técnicos en la materia que las máquinas de torneado, fresar, taladrar y cortar pueden funcionar manualmente o bajo control numérico por ordenador (CNC).

25 El material cerámico preformado puede ser tratado mecánicamente o físicamente antes o después del sinterizado, por ejemplo, para agrandamiento de la superficie. Preferentemente, dicho tratamiento mecánico o físico es preformado sobre el material cerámico en verde, es decir, antes de sinterización. El tratamiento mecánico y físico es más rápido, más fácil y más barato que el tratamiento después del sinterizado, por ejemplo, a causa de que se produce una menor abrasión debido al material cerámico en verde, que es relativamente blando. El preformado y conformación del material cerámico en verde, es decir, antes de sinterización, también posibilita y/o facilita la preparación de materiales cerámicos conformados individualmente.

30 El tratamiento "mecánico" en el contexto de la presente invención comprende, entre otros, el rectificado. El tratamiento "físico" comprende, en el contexto de la presente invención, entre otros, el tratamiento mediante un aparato de chorro de arena, haz de láser, o un chorro de agua a alta presión.

35 El material cerámico sinterizado puede ser tratado también químicamente, por ejemplo, tratado químicamente mediante un ácido o una mezcla de ácidos. Este ácido o mezcla de ácidos se puede seleccionar del grupo que consiste en ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico, ácido nítrico, mezcla de ácido nítrico/ácido clorhídrico o mezcla de ácido clorhídrico/ácido sulfúrico.

40 Por lo tanto, en una realización específica de la invención, el método comprende adicionalmente la etapa de incrementar el área superficial de dicha capa de compuesto de titanio funcional por tratamiento químico mecánico o físico de la capa de compuesto de titanio funcional.

45 Este proyectil de cerámica, dotado de un recubrimiento de compuesto de titanio, tiene un cuerpo cerámico duro y una superficie de compuesto de titanio relativamente blando. Esto permite una mejor penetración del blanco. En este caso, la capa de titanio sirve como lubricante. El proyectil es, por ejemplo, un proyectil de munición.

El término "proyectil" significa también en esta descripción cualquier tipo de cuerpos balísticos, por ejemplo, cohetes, granadas, municiones para armas de fuego, arcos y similares.

50 En general, la presente invención se refiere también a un compuesto que comprende un material cerámico dotado de recubrimiento con un compuesto de titanio, que se puede obtener mediante cualquiera de los métodos descritos.

Este compuesto puede contener también en algunas realizaciones una capa adicional de un carbono parecido al diamante (DLC). El DLC es un carbono duro y amorfo.

55 En algunas realizaciones, la composición puede comprender una o varias capas metálicas de recubrimiento adicionales, tales como capas de oro, plata, platino, aluminio, cobre, hierro, níquel, estaño, tántalo, zinc y/o cromo y/o aleaciones tales como acero o bronce.

## 60 EJEMPLOS

Se utilizó una película homogénea de titanio puro, según se ha especificado en la descripción. El cuerpo es realizado a base de cerámica. La película de la parte superior es titanio puro con un grosor de 6-16  $\mu\text{m}$ .

65 El análisis químico muestra los siguientes ingredientes en el producto.

Tabla 1

Cuerpo			Capa sobre el cuerpo		
Fase	Masa %	Mol %	Elemento	Masa %	Mol %
ZrO <sub>2</sub>	90,89	94,84	Ti	89,21	79,92
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,32	3,6	O	6,49	16,09
Hf <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,07	0,66	N	3,27	9,26
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,71	0,9	Zr	0,64	0,28
			Al	0,26	0,39
			Y	0,14	0,06

No fue posible desacoplar la capa de titanio con respecto al cuerpo.

- 5 Se puede observar una interconexión homogénea del cuerpo y la capa (Ti). No se observó la formación de copos. En realidad, la separación del recubrimiento de titanio con respecto al cuerpo de cerámica fue posible solamente en condiciones en las que el cuerpo de cerámica se rompió.

**REIVINDICACIONES**

1. Utilización de un método para el recubrimiento de una superficie de un cuerpo básico de cerámica con un compuesto de titanio, que comprende las etapas de:
- 5 (i) disponer un material de cerámica preformado;
- (ii) como mínimo, una etapa de activación superficial de dicho material cerámico utilizando un plasma para preparación superficial química mediante el plasma, de manera que el plasma comprende iones de alta energía;
- 10 (iii) como mínimo, una etapa de aplicación de una capa de unión de un compuesto de titanio a dicho material cerámico mediante recubrimiento soportado por plasma, de manera que el recubrimiento soportado por plasma es llevado a cabo de forma pulsante y/o no pulsante;
- (iv) como mínimo, una etapa de aplicación de una capa de un compuesto de titanio funcional mediante recubrimiento soportado por plasma pulsante,
- 15 para la preparación de un proyectil que comprende un cuerpo cerámico y, como mínimo, una capa de titanio.
2. Utilización, según la reivindicación 1, en la que la capa de compuesto de titanio está nitrada.
3. Utilización, según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en la que la superficie de dicho material cerámico está recubierta solo parcialmente.
- 20 4. Utilización, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el compuesto de titanio es seleccionado entre el grupo que consiste en titanio, óxido de titanio y una aleación de titanio.
5. Utilización, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el método comprende adicionalmente una etapa de aplicación de una capa de compuesto de titanio microporosa.
- 25 6. Utilización, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que dicho material cerámico comprende dióxido de zirconio, alúmina, dióxido de titanio, nitruro de silicio o vidrio metálico o mezclas de los mismos.
- 30 7. Utilización, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el material de cerámica preformado dispuesto en la etapa (i) es llevado a cabo antes de sinterización.
8. Utilización, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el método comprende adicionalmente la etapa de incrementar el área superficial de dicha capa de compuesto de titanio al tratar químicamente, mecánicamente o físicamente la capa de compuesto de titanio.
- 35